

상용성 폴리에스테르 블렌드의 에스테르 교환반응에 대한 몬테카를로 모사

육지호 · 장승순 · 박종래 · 조원호[†]

서울대학교 섬유고분자공학과

(1998년 1월 8일 접수)

A Monte Carlo Simulation of Ester Interchange Reaction in Miscible Polyester Blends

Ji Ho Youk, Seung Soon Jang, Chong Rae Park, and Won Ho Jo[†]

Department of Fiber and Polymer Sci., Seoul National University, Seoul 151-742, Korea

[†]e-mail: whjpoly@plaza.snu.ac.kr

(Received January 8, 1998)

요약: 상용성 폴리에스테르 블렌드 내에서 일어나는 에스테르 교환반응의 중요한 인자인 반응하는 고분자들의 혼합비, 두 고분자들의 반응성 비, 그리고 말단에 의한 반응 또는 직접 에스테르 교환반응과 같은 반응기구가 에스테르 교환반응에 미치는 영향을 컴퓨터를 이용하여 모사하였다. 말단에 의한 반응과 직접 에스테르 교환반응 중에서 말단반응의 비율이 증가함에 따라서 분자량 분포의 초기 증가율은 직선적으로 증가하였으며 랜덤화도의 초기 증가율은 직선적으로 감소하였다. 각 반응의 특징은 랜덤화도에 영향이 없는 반응, 랜덤화도를 증가시키는 반응, 랜덤화도를 감소시키는 반응의 분율을 구해서 고찰하였다. 에스테르 교환반응하는 두 고분자간의 반응성이 다를 경우 얻어지는 공중합체는 1의 랜덤화도를 갖지 않았으며 랜덤화도의 초기 증가속도는 두 고분자의 반응성비에 관계없이 일정하였다.

ABSTRACT: The effects of ester interchange reaction parameters, such as type of interchange reaction mechanism (end-attack or direct interchange), blend ratio, and reactivity ratio of reacting polyesters on the polydispersity index and the degree of randomness (DR) were simulated using a Monte Carlo method. The initial increasing rates of polydispersity and DR were linearly increased and linearly decreased, respectively, with the fraction of end-attack reaction in ester interchange reaction. The characteristic of the two interchange reaction mechanisms was discussed in terms of the fraction of reactions increasing, decreasing and not changing the DR with the number of reaction per segment. The DR was independent of the blend composition. The equilibrium values of DR were not 1.0 when the reactivity ratio between two reacting polyesters deviated from unity, while the initial increasing rate of DR was independent of the reactivity ratio.

Keywords: computer simulation, end-attack reaction, direct interchange reaction, polydispersity index, degree of randomness, reactivity ratio.

서론

화학구조와 분자량 분포가 다른 이중 폴리에스테르 간에 에스테르 교환반응이 일어날 경우 생성 고분자들의 분자량 분포와 연쇄상의 서열은 반응 시간에 따

라 점진적인 변화를 가지게 되며 어느 반응도 이상에서 평형 값을 가지게 된다.^{1,2} 에스테르 교환반응을 이용하면 다양한 랜덤화도 (degree of randomness : DR)와 조성을 갖는 공중합체의 제조가 가능하며, 중합 과정 중이나 공정 중에 분자량 분산도

(polydispersity index : PI)를 낮출 수 있고, 계면에서의 반응을 이용하여 공압출(coextrusion)에 의한 다층 필름의 제조가 가능하다.³⁻⁷ 에스테르 교환반응에 영향을 미치는 인자로는 반응하는 고분자들의 상용성, 반응 촉매, 반응 온도, 반응 시간, 반응하는 고분자들의 혼합비와 중합도 및 말단에 의한 반응(end-attack reaction) 또는 직접 에스테르 교환반응(direct interchange reaction)과 같은 교환반응기구 등을 들 수 있다.⁸⁻¹⁵ 이들 인자는 서로 밀접한 관계를 가지고 있는데 무엇보다 교환반응에 주도적인 역할을 하는 반응 기구를 밝히려는 연구가 많이 진행되어왔다.¹⁶⁻²³ 이에 대하여 저자 등은 상용성이 있다고 알려진 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET)와 폴리에틸렌이소프탈레이트(PEI)의 용융 블렌드에 대한 연구에서 에스테르 교환반응에 의해 랜덤공중합체가 생성됨을 확인하였고 생성된 공중합체의 결정화 거동을 반응시간 별로 고찰하였다.²⁴ 또한 상용성이 있는 블렌드에 있어서 두 폴리에스테르의 분자량 차이 및 혼합비가 공중합체 생성에 미치는 영향을 컴퓨터 모사를 통하여 연구한 바 있다.²⁵

이 연구에서는 몬테카를로(Monte Carlo) 방법을 이용하여 말단에 의한 반응과 분자간 직접 에스테르 교환반응의 분율이 분자량 분산도와 랜덤화도에 미치는 영향을 모사하였으며, 또한 각 반응의 특징을 확인하기 위하여 반응 과정 중 랜덤화도에 영향이 없는 반응, 랜덤화도를 증가시키는 반응, 랜덤화도를 감소시키는 반응의 분율을 구하였다. 또한 반응하는 고분자들의 몰 분율과 중합도 그리고 반응하는 두 폴리에스테르의 반응성 비(reactivity ratio)가 에스테르 교환반응에 미치는 영향을 모사하였다.

모델 설정 및 컴퓨터 모사

컴퓨터 모사를 위한 가정. 먼저 가상의 A와 B 세그먼트 100개를 가지는 A와 B 고분자 사슬을 각 3000개씩 생성하였다. 고분자들의 혼합비가 에스테르 교환반응에 미치는 영향을 모사할 때는 두 고분자의 총 세그먼트 수인 600000은 고정하고 그 안에서 혼합비를 바꾸어 주었다. 두 고분자는 완전한 상용성을 가지고 있어 임의의 반응 상대를 선택하여도 반응이 가능하다고 가정하였다. 또한 에스테르 교환

반응 이외의 축합중합 반응, 열분해 반응, 그리고 고리화 반응은 일어나지 않고 사슬 길이에 관계없이 모든 말단의 반응성은 같다고 가정하였다. 세그먼트와 세그먼트의 연결부는 인접 사슬의 말단 혹은 다른 세그먼트 연결부와 교환반응이 가능하며 생성된 가상의 사슬은 말단에 의한 반응 또는 분자간 직접 교환반응을 일정 회수 반복하도록 하였다. 모사를 위한 프로그램은 포트란77을 이용하여 작성하였고 IBM 호환기종인 pentium (200MHz)에서 실행하였다.

컴퓨터 모사 진행과정.

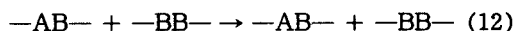
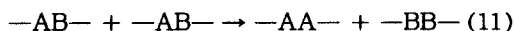
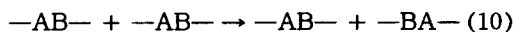
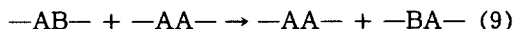
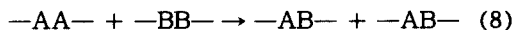
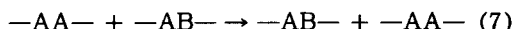
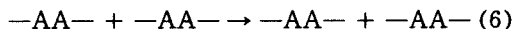
말단에 의한 반응: 먼저 반응에 참여할 전체 말단 중 임의의 한 말단과 다른 사슬의 세그먼트 연결부 중에서 하나를 선택하여 반응한다. 한 예로 식 (1)~(4)는 A라는 세그먼트의 말단을 갖는 고분자가 -AA-, -AB-, 그리고 -BB-의 세그먼트 연결부를 공격해서 생성 가능한 새로운 결합을 나타내었다. A와 B 세그먼트의 반응성이 고려되지 않은 경우는 사슬 말단과 선택된 세그먼트 연결부의 양쪽 세그먼트의 어느 쪽과도 같은 확률로 반응한다고 결정된 후 반응을 실시하였다. A와 B 세그먼트의 반응성 비의 개념이 도입된 경우는 공격하는 말단에 따라서 결합하는 세그먼트가 아래의 식 (5)와 같은 확률 r_A 과 r_B 를 갖는다고 가정하고 반응을 실시하였다. 실제의 말단에 의한 반응에서는 말단의 히드록시기나 하나의 에스테르를 공격하는 경우 에스테르 결합의 방향성에 의하여 이미 반응해야 할 방향은 결정되어 있다. 그러나 본 연구에서 고려한 반응성 비는 고분자의 구조 즉, 에스테르 결합의 방향성에 의한 반응의 영향을 의미하는 것이 아니라 반응 속도를 나타내는 것으로 같은 반응이라 하더라도 반응성 비가 다른 경우 식 (2)와 식 (3) 중 어느 한 반응이 우세하게 일어난다고 생각하였다.



$$r_A = X_{AA}/X_{AB}, r_B = X_{BB}/X_{BA} \quad (5)$$

단, X_{kl} ($k, l=A$ 또는 B) : k 이후에 다시 l 이 나오는 분율

분자간 직접 교환반응. 반응에 참여할 서로 다른 사슬 중의 두 연결부를 고른다. 식 (6)~(12)는 직접 에스테르 교환반응의 예를 나타내었다. A와 B 세그먼트의 반응성 비가 고려되지 않은 경우는 각 세그먼트 연결부의 양쪽 세그먼트의 어느 쪽과도 같은 확률로 반응한다고 결정한 후 반응을 실시한다. A와 B 세그먼트의 반응성의 개념이 도입된 경우는 식 (5)와 같은 확률을 가지고서 반응한다고 가정하여 반응의 방향을 결정하였다. 예로 식 (10)의 -AB-에서 A가 다른 반응할 단위 -AB- 중에서 하나의 세그먼트와 식 (5)의 확률로 반응한다고 결정하고, -AB-에서 B도 다른 반응 할 단위 -AB- 중에서 하나의 세그먼트와 식 (5)의 확률로 반응한다고 결정한 다음, 서로의 반응점이 겹치지 않으므로 반응이 가능할 경우에는 직접 에스테르 교환반응이 일어나도록 하였으며, 겹치는 경우는 반응이 가능할 때까지 앞의 과정을 계속 실시하였다. 이 경우도 도입된 반응성 비는 말단에 의한 반응의 경우와 같이 반응하는 두 세그먼트 연결부의 에스테르 결합의 방향성의 영향을 의미하는 것이 아니라 반응 속도를 나타내는 것으로 반응성 비가 다른 경우 식 (10)과 식 (11) 중 어느 한 반응이 우세하게 일어나는 것으로 생각하였다.



말단에 의한 반응과 분자간 직접 교환반응. 말단에 의한 반응과 분자간 직접 교환반응이 일정 분율을 가지고 일어나는 경우는 반응 초기부터 정해진 반응 분율의 확률을 가지고 말단에 의한 반응과 분자간 직접 교환반응 중에서 하나를 임의로 선택하여 반응이 일어나도록 하였다.

컴퓨터 모사에 의한 분자량 분포와 랜덤화도의 계산. 분자량 분산도 (PI)는 식 (13)과 같이 중량 평균 분자량 ($\bar{M}_w$)과 수평균 분자량 ($\bar{M}_n$)의 상대비로 구하였는데 에스테르 교환반응을 통해 최빈확률분포 (most probable distribution)를 가지게 될 때에는 2에 근접한 값을 갖는다고 알려져 있다.²⁶

$$PI = \frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n} \quad (13)$$

두 폴리에스테르의 에스테르 교환반응 정도는 다음 식으로 정의되는 랜덤화도 (degree of randomness : DR)를 계산하여 해석하였다.

$$P_{AB} = \frac{X_{AB}}{X_A}, P_{BA} = \frac{X_{BA}}{X_B} \quad (14)$$

단, P_{AB} : A 다음 순서에 B가 존재할 조건부 확률, X_k ($k=A$ 또는 B) : k 의 분율

$$DR = P_{AB} + P_{BA} \quad (15)$$

결과 및 고찰

Flory는 분자내 직접 에스테르 교환반응을 이용하여 교환반응을 하는 폴리에스테르의 분자량 분포는 최빈확률분포에 이를 때까지 계속 변하게 된다고 설명하였으나² 말단에 의한 에스테르 교환반응에도 같은 이론이 적용될 수 있다. 실제 폴리에스테르들의 에스테르 교환반응은 위의 두가지 반응 기구에 의해 동시에 일어나고 있어 이 연구에서는 말단에 의한 반응과 직접 에스테르 교환반응의 비율을 바꾸어가면서 분자량 분포와 랜덤화도의 변화 속도를 모사하여 보았다. Fig. 1은 세그먼트당 에스테르 교환반응의 회수 (Nu)에 따른 생성 공중합체의 분자량 분산도의

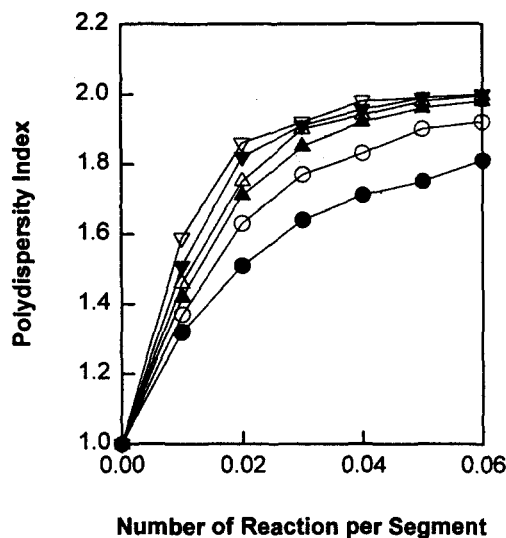


Figure 1. Variation of the polydispersity index with the number of reaction per segment for various ratios of end-attack reaction to direct interchange reaction: (●) 0/100, (○) 20/80, (▲) 40/60, (△) 60/40, (▼) 80/20, (▽) 100/0.

변화를 보여주고 있다. 처음 발생된 가상 사슬의 분자량 분포가 중합도 100의 단분산이므로 분자량 분산도 초기값은 1이며 점차 반응이 진행함에 따라 말단에 의한 반응의 비율에 관계없이 이론치인 2에 근접해 가고 있다. 분자량 분포는 말단에 의한 반응에 의해서 더 효과적으로 최빈확률분포에 이르게 되며 말단에 의한 반응의 비율이 감소할수록 느리게 최빈확률분포에 이르게 됨을 보여주고 있다. Fig. 2는 세그먼트당 에스테르 교환반응의 회수에 따른 생성 공중합체의 랜덤화도의 변화를 말단반응과 직접 에스테르 교환반응의 비율을 바꾸어가면서 모사해 본 결과이다. 랜덤화도는 초기에 0에서 급격하게 증가되나 일정 랜덤화도에 이른 후에는 완만한 증가를 보여 1에 근접하였으며 말단에 의한 반응의 비율이 증가할수록 랜덤화도의 증가 속도는 둔화되었다. 랜덤화도가 1에 가까운 공중합체가 되기 위해서는 세그먼트당 5회 정도의 반응회수가 필요하다는 것을 보여주고 있다. 분자량 분포의 변화 속도는 분자량 분산도의 초기 기울기 값 ($\Delta PI / \Delta Nu$)^o로 비교하였으며, 랜덤화도의 변화 속도는 랜덤화도의 초기 기울기 값 ($\Delta DR / \Delta Nu$)^o로 비교하여 보았다. Fig. 3(a)와

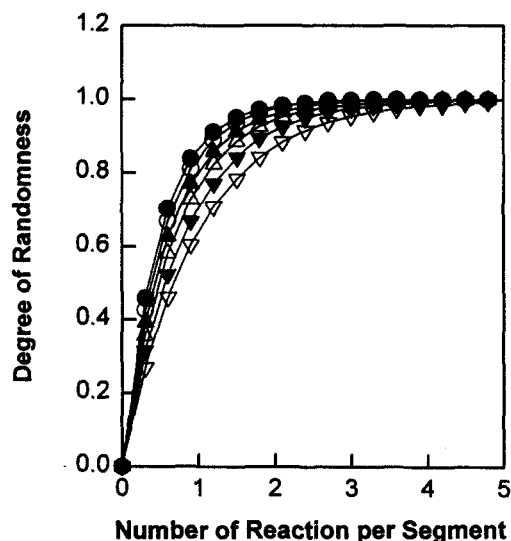


Figure 2. Variation of the degree of randomness with the number of reaction per segment for various ratios of end-attack reaction to direct interchange reaction: (●) 0/100, (○) 20/80, (▲) 40/60, (△) 60/40, (▼) 80/20, (▽) 100/0.

(b)에는 말단에 의한 반응의 비율에 따른 ($\Delta PI / \Delta Nu$)^o와 ($\Delta DR / \Delta Nu$)^o의 변화를 각각 보여주고 있다. 말단에 의한 반응의 비율이 증가함에 따라서 ($\Delta PI / \Delta Nu$)^o는 거의 직선적으로 증가하고 있고, ($\Delta DR / \Delta Nu$)^o는 거의 직선적으로 감소하였다.

교환반응이 진행되면서 사슬간에 일어나는 반응은 반응 기구에 관계없이 랜덤화도에 영향이 없는 반응, 랜덤화도에 기여하는 반응, 그리고 오히려 랜덤화도를 낮추는 반응으로 분류해 볼 수 있다. 말단에 의한 반응의 경우 반응 초기에는 식 (1)이나 (4)와 같은 단독 중합체를 공격하는 반응이 우세하여 랜덤화도가 빠르게 증가하게 되고, 반응이 진행됨에 따라 사슬 내의 공중합 단위가 늘어남에 따라 식 (2)나 (3)과 같은 공중합 단위를 공격하는 가능성이 점차 높아지게 된다. 교환반응이 진행되면서 사슬간에 일어나는 반응을 자세히 분석하기 위하여 식 (1)과 (3)과 같은 랜덤화도에 영향이 없는 반응, 식 (4)와 같은 랜덤화도를 증가시키는 반응, 그리고 식 (2)와 같은 랜덤화도를 감소시키는 반응의 분율을 각 세그먼트당 교환반응 회수의 함수로 도시하면 Fig. 4와 같다. 랜덤화도에 영향이 없는 반응의 분율은 반응 내내 0.5

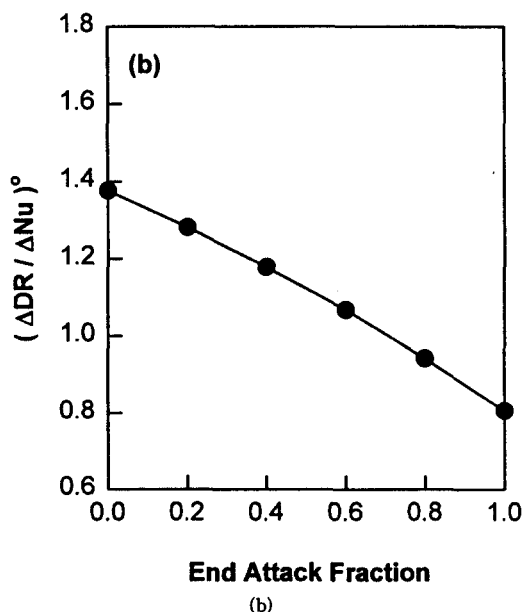
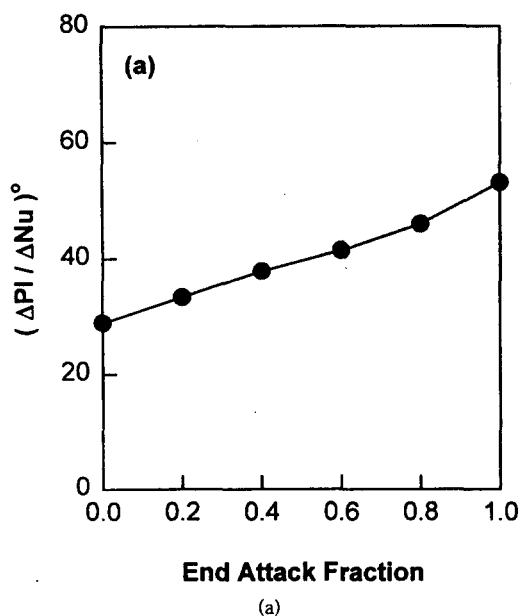


Figure 3. The initial increment of (a) the polydispersity index and (b) the degree of randomness with the fraction of end-attack reaction.

로 일정하였고, 랜덤화도를 증가시키는 반응은 급격히 감소하고 랜덤화도를 감소시키는 반응은 급격히 증가하여 세그먼트당 반응회수가 5 이상에서 그 분

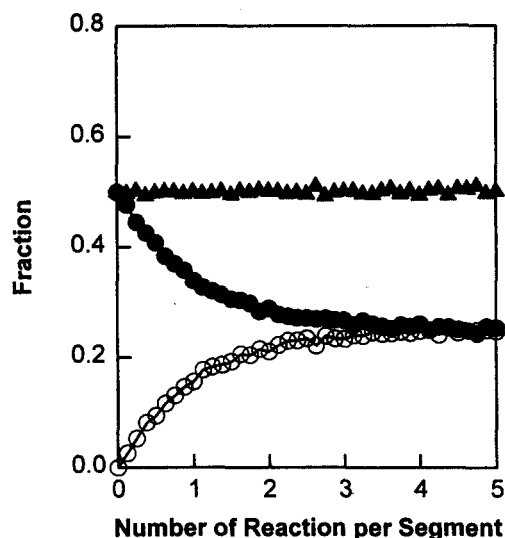


Figure 4. Changes in the fraction of reaction increasing (●), decreasing (○), and not changing (▲) the degree of randomness with the number of end-attack reaction per segment.

율이 0.25로 평형상태에 이르렀다. 직접 에스테르 교환반응에 의한 경우 반응 초기에는 식 (6)과 (8)같은 단독 중합체들 사이의 직접 에스테르 교환반응이 우세하다가 반응이 진행되면서 랜덤화도가 증가하여 공중합 단위간의 직접 에스테르 교환반응이 많아지게 된다. Fig. 5는 식 (6), (7), (9), (10), 그리고 (12)와 같은 랜덤화도에 영향이 없는 반응, 식 (8)과 같은 랜덤화도를 증가시키는 반응, 그리고 식 (11)과 같은 랜덤화도를 감소시키는 반응의 분율을 각 세그먼트당 교환반응 회수의 함수로 플롯한 것이다. 이 경우는 랜덤화도에 영향이 없는 반응의 분율이 반응 초기에 급격히 증가하여 세그먼트당 2.5회 이상의 반응에서 0.75의 높은 값을 보이면서 평형에 도달하였으며, 랜덤화도를 증가시키는 반응은 0.5에서 급격히 감소하고 랜덤화도를 감소시키는 반응은 증가하여 둘 다 평형상태에서 0.125에 이르렀다. 실제로 직접 에스테르 교환반응은 반응 초기에는 랜덤화도의 증가에 효과적이지만 평형상태에서는 반응이 일어나더라도 랜덤화도에는 큰 변화가 없게 됨을 알 수 있고 식 (8)과 같은 랜덤화도를 증가시키는 반응은 반응 초기에 한 번의 반응으로도 랜덤화도의 증가에 큰 영향을 미치지만 공중합체의 개수가 증가하면

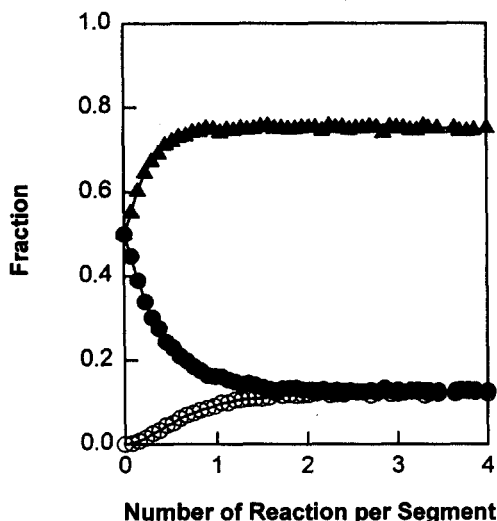


Figure 5. Changes in the fraction of reaction increasing (●), decreasing (○), and not changing (▲) the degree of randomness with the number of direct interchange reaction per segment.

서 그러한 반응 가능성은 현저히 감소한다는 것을 알 수 있다.

Ihm 등은¹³ PET와 PEN간의 에스테르 교환반응에 대한 연구에서 열처리 시간에 따른 랜덤화도의 증가는 반응 온도에 따라 큰 차이를 보였으나 블렌드의 혼합비에 따라서는 약간의 차이만이 있음을 보고하였다. 블렌드한 고분자들의 혼합비에 따른 랜덤화도의 영향을 알아보기 위하여 혼합비를 1/1, 2/1, 그리고 5/1로 변화시키면서, 말단 반응에 의한 랜덤화도의 변화를 세그먼트당 반응회수의 함수로 도시하여 보았다 (Fig. 6). 이미 가정한 바와 같이 말단의 반응성이 같은 경우 모사 과정에서 A 고분자의 말단과 B 고분자의 말단이 차이가 없게 되고, 따라서 혼합비 (물분율)의 영향은 예상한 대로 나타나지 않았다. 이 결과는 위의 보고된 실험 결과와 정성적으로 일치한다고 판단된다.

위의 모사에서는 A 고분자와 B 고분자의 에스테르 교환반응에서 두 고분자의 반응성 비에 차이를 두지 않고 같은 반응 확률을 갖는 것으로 가정하여 모사하였다. 그러나 실제 각각의 단량체들로부터 직접 폴리에스테르를 공중합하는 과정에서는 서로 다른 반응성비를 갖는 것으로 보고되어 있다.²⁷ 이를 반영하

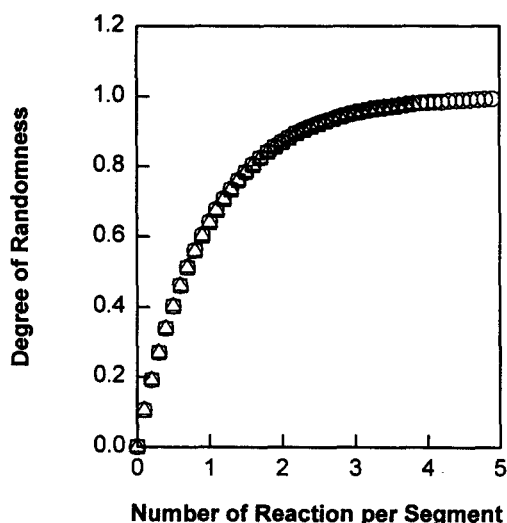


Figure 6. Variation of the degree of randomness with the number of end-attack reaction per segment at various blend ratios: (○) 1/1, (△) 2/1, (□) 5/1.

기 위하여 말단에 의한 반응과 직접 에스테르 교환반응을 모사할 때 식 (5)의 반응성 비를 도입하였다. 말단에 의한 반응의 경우 공격하는 말단이 식 (5)의 반응성 비를 가지고 결합되는 단위를 결정하도록 하였으며 직접 에스테르 교환반응의 경우도 식 (5)의 반응성 비를 가지고 반응 확률을 주었다. 이 연구에서는 편의상 r_A 를 1로 고정하고 r_B 를 변화시키면서 모사하였다. Figs. 7과 8은 반응성 비에 따라 말단에 의한 반응과 직접 에스테르 교환반응을 실시하였을 때 랜덤화도의 증가를 보여주고 있다. r_B 가 1보다 작은 값을 가질 때는 랜덤화가 더 우세하고 r_B 가 1보다 큰 경우는 B 고분자의 블록화가 우세하게 일어나는 경우이다. r_B 의 값의 변화에 따라서 얻어지는 초기 기울기값 ($\Delta DR / \Delta Nu$)은 각 반응 기구에서 r_B 에 관계없이 거의 같은 값을 보여주었으며 평형 랜덤화도는 r_B 가 1보다 작을 때 1보다 큰 랜덤화도의 평형치를 보였으나 r_B 가 1보다 큰 경우는 랜덤화도의 평형치가 1에 이르지 못하였다. 반응성비에 관계없이 ($\Delta DR / \Delta Nu$)가 같은 값을 갖는 이유는 반응 초기에는 공중합 단위와의 반응이 일어나기 어려우므로 에스테르 교환반응이 반응 기구와 반응성에 관계없이 일어나는 것으로 생각된다. 1이 아닌 평형 랜덤화도는 실제의 폴리에스테르의 중합이나 에스테르 교환반

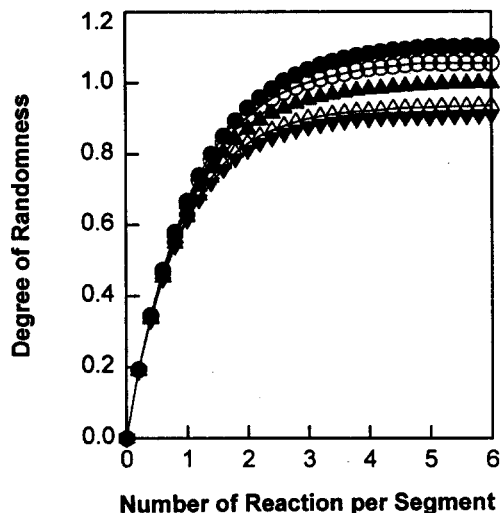


Figure 7. Changes in the degree of randomness with the number of end-attack reaction per segment at various reactivity ratios r_B : (●) 0.4, (○) 0.6, (▲) 1, (△) 2, (▼) 3. The reactivity ratio r_A is fixed at 1.

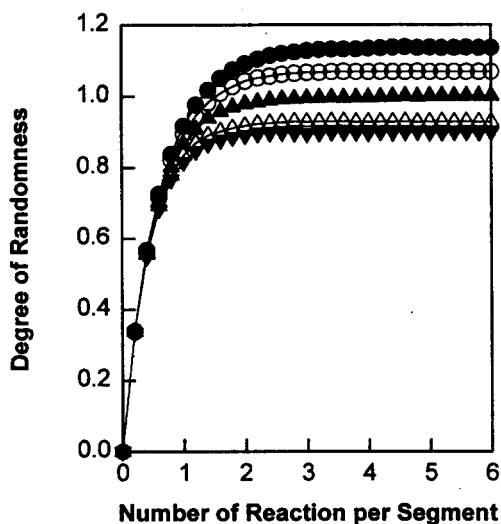


Figure 8. Changes in the degree of randomness with the number of direct interchange reaction per segment at various reactivity ratios r_B : (●) 0.4, (○) 0.6, (▲) 1, (△) 2, (▼) 3. The reactivity ratio r_A is fixed at 1.

용에서 얻어지고 있다.^{28,29} Fig. 9는 반응성 비에 따라 모사하여 얻어진 랜덤화도의 평형치를 나타낸 것이다. r_B 가 1보다 점차 커짐에 따라 말단에 의한 반

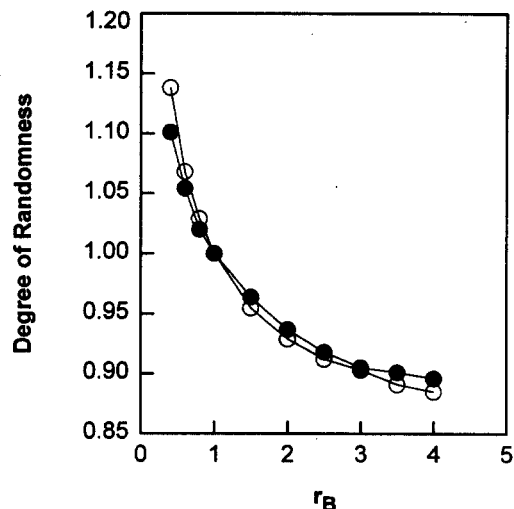


Figure 9. Dependence of the degree of randomness with the reaction ratio r_B when r_A is fixed at 1: (●) end-attack reaction, (○) direct interchange reaction.

응이나 직접 에스테르 교환반응 모두 랜덤화도의 평형치가 0.9 부근의 값으로 접근하고 실제의 반응에서 큰 반응성 비를 가지고 있다고 하더라도 실험적으로 랜덤화도는 0.9 부근의 값을 갖게됨을 의미한다.

결론

말단에 의한 반응과 직접 에스테르 교환반응의 비율에 따른 분자량 분포와 랜덤화도의 변화는 모두 직선적인 관계를 보였으며 말단에 의한 반응의 비율이 증가함에 따라서 $(\Delta PI / \Delta Nu)^\circ$ 는 증가하였으며 $(\Delta DR / \Delta Nu)^\circ$ 는 감소하였다. 말단에 의한 반응의 경우 랜덤화도에 영향이 없는 반응의 분율은 교환반응의 회수에 관계없이 0.5로 일정하였고, 랜덤화도를 증가시키는 반응과 랜덤화도를 감소시키는 반응 분율은 같은 속도로 감소하고 증가하여 세그먼트당 5회 이상의 반응에서 0.25의 평형상태에 이르렀다. 직접 에스테르 교환반응에 의한 경우 랜덤화도에 영향이 없는 반응의 분율은 반응 초기에 급격히 증가하여 0.75로 높은 값을 보였고 랜덤화도를 증가시키는 반응의 분율은 0.5에서 급격히 감소하고 랜덤화도를 감소시키는 반응은 0의 값에서 증가하여 두 경우 모두 세그먼트당 2.5회 이상의 반응에서 0.125의 값으로 평형상

태에 이르렀다. 두 고분자의 말단의 반응성이 같은 경우 반응하는 고분자의 혼합비의 영향은 나타나지 않았다. 고분자의 반응성 비가 다를 경우 평형 랜덤화도는 반응성 비에 따라 다르게 나타났고 r_B 값이 1보다 작은 경우가 1보다 큰 경우보다 큰 랜덤화도의 평형치를 보였다.

참 고 문 헌

1. P. J. Flory, *J. Am. Chem. Soc.*, **58**, 1877 (1936).
2. P. J. Flory, *J. Am. Chem. Soc.*, **64**, 2205 (1942).
3. R. S. Porter and L.-H. Wang, *Polymer*, **33**, 2109 (1992).
4. A. M. Kotliar, *Am. Chem. Soc., Polym. Prepr.*, **21**, 180 (1980).
5. S. Fakirov, *Polym. Commun.*, **26**, 137 (1985).
6. S. Fakirov, *J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed.*, **22**, 2905 (1984).
7. S. Fakirov, *Makromol. Chem.*, **185**, 1607 (1984).
8. M. E. Stewart, A. J. Cox, and D. M. Naylar, *Polymer*, **34**, 4060 (1993).
9. M. J. Fernandez-Berridi, J. J. Iruin, and I. Maiza, *Polymer*, **36**, 1357 (1995).
10. B. Jacques, J. Devaux, R. Legras, and E. Nield, *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, **34**, 1189 (1996).
11. B. Jacques, J. Devaux, R. Legras, and E. Nield, *Polymer*, **37**, 4085 (1996).
12. V. N. Ignatov, C. Carraro, V. Tartari, R. Pippa, F. Pilati, C. Berti, M. Toselli, and M. Fiorini, *Polymer*, **37**, 5883 (1996).
13. D. W. Ihm, S. Y. Park, C. G. Chang, Y. S. Kim, and H. K. Lee, *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, **34**, 2841 (1996).
14. M. Okamoto and T. Kotaka, *Polymer*, **38**, 1357 (1997).
15. M. Fiorini, F. Pilati, C. Berti, M. Toselli, and V. Ignatov, *Polymer*, **38**, 413 (1997).
16. J. Devaux, P. Godard, J. P. Mercier, R. Touillaux, and J. M. Dereppe, *J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed.*, **20**, 1881 (1982).
17. J. Devaux, P. Godard, and J. P. Mercier, *J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed.*, **20**, 1895 (1982).
18. J. Devaux, P. Godard, and J. P. Mercier, *J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed.*, **20**, 1901 (1982).
19. G. Montaudo, M. S. Montaudo, E. Scamporrino, and D. Vitalini, *Macromolecules*, **25**, 5099 (1992).
20. S. Montaudo, *Macromolecules*, **26**, 2451 (1993).
21. K. P. McAlea, J. M. Schultz, K. H. Gardner, and G. D. Wignall, *Polymer*, **27**, 1581 (1986).
22. J. Kugler, J. W. Gilmer, D. Wiswe, H. -G. Zachmann, K. Hahn, and E. W. Fischer, *Macromolecules*, **20**, 1116 (1987).
23. W. A. MacDonald, A. D. W. McLenaghan, G. McLean, R. W. Richards, and S. M. King, *Macromolecules*, **24**, 6164 (1991).
24. W. S. Ha, Y. K. Chun, S. S. Jang, D. M. Rhee, and C. R. Park, *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.*, **35**, 309 (1997).
25. S. S. Jang, W. S. Ha, W. H. Jo, J. H. Youk, J. H. Kim, and C. R. Park, *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.*, **36**, 1637 (1998).
26. A. M. Kotliar, *J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed.*, **11**, 1157 (1973).
27. M. J. Han, *Macromolecules*, **13**, 1009 (1980).
28. S. S. Park, I. K. Kim, and S. S. Im, *Polymer*, **37**, 2165 (1996).
29. J.-I. Jin, J. H. Jang, K. Hatada, K. Ute, and M. Hotta, *Polymer*, **33**, 1374 (1996).